

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-321675
(P2003-321675A)

(43) 公開日 平成15年11月14日 (2003. 11. 14)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/59	C Q H	C 0 9 K 11/59	C Q H 4 H 0 0 1
11/08		11/08	C 5 F 0 4 1
			J
11/62		11/62	
11/65		11/65	

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-126566(P2002-126566)

(22) 出願日 平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 玉置 寛人

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 亀島 正敏

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 高島 優

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

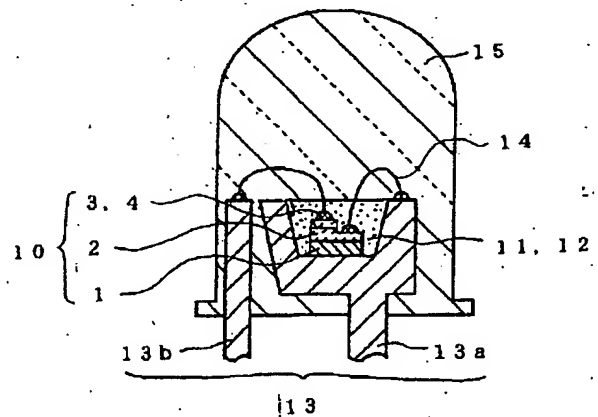
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物蛍光体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 やや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供すること。また、青色LED等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する窒化物蛍光体を提供すること。

【解決手段】 青色半導体発光素子10と、その青色半導体発光素子10により励起され黄赤領域に発光スペクトルを有する窒化物蛍光体11と、からなる発光装置であって、前記窒化物蛍光体は、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_7:\text{Eu}$ の基本構成元素に、B、Al、Cu、Mn、Mg等を含有する窒化物蛍光体を有している発光装置。



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-321675

(P2003-321675A)

(43) 公開日 平成15年11月14日 (2003. 11. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ページ (参考)
C 0 9 K 11/59	C Q H	C 0 9 K 11/59	C Q H 4 H 0 0 1
11/08		11/08	C 5 F 0 4 1
			J
11/62		11/62	
11/65		11/65	

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-126566 (P2002-126566)

(22) 出願日 平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 玉置 寛人

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 亀島 正敏

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 高島 優

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

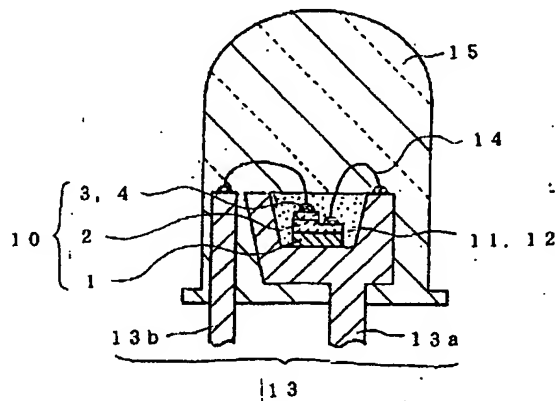
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物蛍光体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 やや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供すること。また、青色LED等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する窒化物蛍光体を提供すること。

【解決手段】 青色半導体発光素子10と、その青色半導体発光素子10により励起され黄赤領域に発光スペクトルを有する窒化物蛍光体11と、からなる発光装置であって、前記窒化物蛍光体は、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_7:\text{Eu}$ の基本構成元素に、B、Al、Cu、Mn、Mg等を含む窒化物蛍光体を有している発光装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の発光スペクトルの少なくとも一部を変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している、基本構成元素に少なくとも窒素を含有する窒化物蛍光体であって、前記窒化物蛍光体は、 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Z (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、HgのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、HfのIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Zは、賦活剤である。) で表される基本構成元素を少なくとも含有しており、かつ、Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Mn、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする窒化物蛍光体。

($2/3x+4/3y$) : Z (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、HgのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、HfのIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Zは、賦活剤である。) で表される基本構成元素を少なくとも含有しており、かつ、Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Mn、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする窒化物蛍光体。

【請求項2】 前記窒化物蛍光体は、 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Z (Lは、Mg、Ca、Sr、BaのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Mは、Siである。Zは、賦活剤である。) で表される基本構成元素を少なくとも含有しており、かつ、Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1に記載の窒化物蛍光体。

【請求項3】 前記Zで表される賦活剤は、Euであることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の窒化物蛍光体。

【請求項4】 前記Zで表される賦活剤は、Mn、B、Ce、Mg、Cu、Al及びEuのうち少なくとも1種以上を含有するものであることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の窒化物蛍光体。

【請求項5】 前記X及びYは、 $X=2$ 、 $Y=5$ であることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の窒化物蛍光体。

【請求項6】 前記X及びYは、 $X=1$ 、 $Y=7$ であることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の窒化物蛍光体。

【請求項7】 前記Lと前記Zとは、 $L:Z=1:0.001\sim1$ のモル比の関係を有することを特徴とする請求項1乃至4の少なくともいずれか一項に記載の窒化物蛍光体。

【請求項8】 前記窒化物蛍光体は、平均粒径が $0.1\sim10\mu\text{m}$ の大きさであることを特徴とする請求項1乃至7の少なくともいずれか一項に記載の窒化物蛍光体。

【請求項9】 前記窒化物蛍光体は、黄から赤領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有していることを特徴とする請求項1乃至8の少なくともいずれか一項に記載の窒化物蛍光体。

【請求項10】 前記窒化物蛍光体は、 520nm から 780nm の波長範囲に前記第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有していることを特徴とする請求項1乃至8の少なくともいずれか一項に記載の窒化物蛍光体。

【請求項11】 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Z (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、HgのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、HfのIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Zは、賦活剤である。) で表される基本構成元素を少なくとも含有しており、かつ、Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Mn、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する窒化物蛍光体の製造方法であって、前記窒化物蛍光体の原料を、アンモニア雰囲気中で焼成が行われる工程を有することを特徴とする窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項12】 前記焼成は、窒化ホウ素材質のるつばを用いて焼成が行われていることを特徴とする請求項11に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

【請求項13】 第1の発光スペクトルを有する半導体発光素子と、前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部を変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している蛍光体と、を少なくとも有する発光装置であって、前記蛍光体には、請求項1乃至10の少なくともいずれか1項に記載の窒化物蛍光体が含有されていることを特徴とする発光装置。

【請求項14】 前記蛍光体には、セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質が含有されていることを特徴とする請求項13に記載の発光装置。

【請求項15】 前記蛍光体に含有されている、前記セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質と前記請求項1乃至10の少なくともいずれか1項に記載の窒化物蛍光体との重量比率は、 $1\sim15$ 対1で混合されていることを特徴とする請求項14に記載の発光装置。

【請求項16】 前記第1の発光スペクトルは、 $360\sim550\text{nm}$ に発光波長を有しており、前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部が変換された光と、前記第1の発光スペクトルの他の一部と、が混合されて放出されることにより白色系の発光が行われることを特徴とする請求項13乃至15の少なくともいずれか一項に記載の発光装置。

【請求項17】 前記蛍光体は、粉体又は粒体であって、光透光性材料に含有されていることを特徴とする請求項13乃至16の少なくともいずれか一項に記載の発光装置。

【請求項18】 前記半導体発光素子は、III族窒化物系化合物半導体発光素子であることを特徴とする請求項13乃至17の少なくともいずれか一項に記載の発光装置。

【請求項19】 前記発光装置は、平均演色評価数Raが75乃至95であり、色温度が2000Kから8000Kであることを特徴とする請求項13乃至18の少なくともいずれか一項に記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディスプレイ、液晶用バックライト、蛍光灯等の照明に使用される発光装置に関する。詳しくは、半導体発光素子（以下、「LED」という。）と蛍光体とを組み合わせた発光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】LEDは、小型で電力効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、LEDランプに用いられるLEDチップは、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。さらに初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。このような優れた特性を有するため、LEDは、各種の光源として利用されている。

【0003】LEDの光の一部を蛍光体により波長変換し、当該波長変換された光と波長変換されないLEDの光とを混合して放出することにより、LEDの光と異なる発光色を発光する発光装置が製造されている。例えば、白色の発光装置の場合、発光源のチップ表面には、蛍光体が薄くコーティングされている。該チップは、InGa_N系材料を使った青色LEDである。また、コーティング層には、(Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂の組成式で表されるYAG系蛍光体が使われている。白色の発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。チップから放出された青色光は、蛍光体層の中へ入射した後、層内で何回かの吸収と散乱を繰り返した後、外へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起源として働き、黄色の蛍光を発する。この黄色光と青色光が混ぜ合わされて人間の目には白色として見える。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、公知の白色に発光する発光装置は、可視光領域の長波長側の発光が得られにくいため、やや青白い白色の発光装置となっていた。特に、店頭のディスプレイ用の照明や、医療現場用の照明などにおいては、やや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置が、強く求められている。また、LEDは、電球と比べて、一般に寿命が長く、人の目にやさしいため、電球色に近い白色の発光装置が、強く求められている。

【0005】従って、本発明は、やや赤みを帯びた暖色

系の白色の発光装置を提供することを目的とする。また、青色LED等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する窒化物蛍光体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している、基本構成元素に少なくとも窒素を含有する窒化物蛍光体であって、前記窒化物蛍光体は、 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Z (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、HgのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、HfのIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Zは、賦活剤である。)で表される基本構成元素を少なくとも含有しており、かつ、Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Mn、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とする窒化物蛍光体に関する。上記基本構成元素及びMn、B等の成分構成元素を少なくとも含有することにより、発光輝度、エネルギー効率、量子効率等の発光効率の向上を図ることができる。この理由は定かではないが、上記基本構成元素にMn、B等の成分構成元素を含有させることにより粉体の粒径が均一かつ大きくなり、結晶性が著しく良くなるためであると考えられる。結晶性を良くすることにより、第1の発光スペクトルを高効率に波長変換し、発光効率の良好な第2の発光スペクトルを有する窒化物蛍光体にすることができる。また、蛍光体の残光特性を任意に調整することができる。ディスプレイ、PDP等のように表示が連続して繰り返し行われるような表示装置では、残光特性が問題となる。そのため、窒化物蛍光体の基本構成元素に、B、Mg、Cr、Ni、Alなどを微量に含有させることにより、残光を抑えることができる。これにより、ディスプレイ等の表示装置に本発明に係る窒化物蛍光体を使用することができる。このように、蛍光体に含有されている基本構成元素および成分構成元素を変えることによって、蛍光体の粒径、結晶性、エネルギー伝達経路が変わり、吸収、反射、散乱が変化し、発光及び光の取り出し、残光などの発光装置における発光特性に大きく影響を及ぼすからである。

【0007】前記窒化物蛍光体は、 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$: Z (Lは、Mg、Ca、Sr、BaのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Mは、Siである。Zは、賦活剤である。)で表される基本構成元素を少なくとも含有しており、かつ、Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、C

u、Mn、Cr、O及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有することが好ましい。Lを、Mg、Ca、Sr、Baにすることにより、また、MをSiにすることにより、分解し難い信頼性が高く結晶性の良好な窒化物蛍光体を提供することができるからである。これに伴い、ライフ特性の良好な発光装置を提供することができるからである。この窒化物蛍光体は、第1の発光スペクトルに400～460nmの波長を有する青色LEDを使用して、本発明に係る窒化物蛍光体に照射すると560～680付近にピーク波長を有する、白色に発光する発光装置を製造することができる。

【0008】前記Zで表される賦活剤は、Euであることが好ましい。これにより、250～480nm付近の第1の発光スペクトルを吸収し、該吸収により第1の発光スペクトルと異なる領域、特に黄から赤領域に第2の発光スペクトルを有することができるからである。具体的には、460nmに励起された第1の発光スペクトルを窒化物蛍光体に照射すると、580から620nm近傍に最大波長を示す窒化物蛍光体を提供することができるからである。これにより、青色LEDと本発明の窒化物蛍光体とを組み合わせることにより、白色に発光する発光装置を提供することができる。

【0009】前記Zで表される賦活剤は、Mn、B、Ce、Mg、Cu、Al及びEuのうち少なくとも1種以上を含有するものであることが好ましい。これにより、賦活剤にEuのみを用いる場合と異なる領域に最大波長を示す等、発光特性の良い窒化物蛍光体を提供することができるからである。

【0010】前記X及びYは、 $X=2$ 、 $Y=5$ であることが好ましい。つまり、基本構成元素は、 $L_2M_5N_8$ ：Zで表される。これにより結晶性の良好な窒化物蛍光体を提供することができるからである。但し、Lの一部はZで置換されるため、LとZとの合計モル数が $X=2$ となる。つまり、 $Z_{0.03}$ である場合、基本構成元素は、 $L_{1.97}Z_{0.03}M_5N_8$ と表される。

【0011】前記X及びYは、 $X=1$ 、 $Y=7$ であることが好ましい。つまり、基本構成元素は、 LM_7N_{10} ：Zで表される。これにより結晶性の良好な窒化物蛍光体を提供することができるからである。

【0012】前記Lと前記Zとは、 $L:Z=1:0.001\sim1$ のモル比の関係を有することが好ましい。 $L_xM_yN_{(2/3x+4/3y)}$ ：Zで表される基本構成元素中のZの配合割合を上記範囲にすることにより、高輝度の窒化物蛍光体を得ることができる。また、温度特性が良好な窒化物蛍光体を提供することができる。より好ましくは、 $L:Z=1:0.003\sim0.05$ のモル比の関係である。この範囲の時に、高輝度で、温度特性の良好な窒化物蛍光体を提供することができるからである。また、原料のEuの化合物が高価であるため、Euの化合物の配合比率を減少することにより、より低廉な

蛍光体を製造することが可能である。

【0013】前記窒化物蛍光体は、平均粒径が0.1～10 μ mの大きさであることが好ましい。LEDやLEDランプのような発光装置の場合、最適蛍光膜厚はほぼ平均粒径に比例していて、粒径が小さいほど塗布量は少なくてすむ。その一方、発光効率は一般に大粒径の方が大きい。本発明は、発光輝度、エネルギー効率、量子効率が高い発光特性の良好な窒化物蛍光体を提供できると共に、取り扱いやすく塗布量を少なくすることができる窒化物蛍光体を提供することができる。

【0014】前記窒化物蛍光体は、黄から赤領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有していることが好ましい。青色LEDと黄から赤領域に第2の発光スペクトルを有する窒化物蛍光体とを組み合わせることにより、暖色系の白色に発光する発光装置を提供することができる。

【0015】前記窒化物蛍光体は、520nmから780nmの波長範囲に前記第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有していることが好ましい。400～460nmに励起された紫外又は青色LEDと570nmから730nmの波長範囲に前記第2の発光スペクトルを有する窒化物蛍光体とを組み合わせることにより、暖色系の白色に発光する発光装置を提供することができる。

【0016】本発明は、 $L_xM_yN_{(2/3x+4/3y)}$ ：Z（Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、HgのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、HfのIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。Zは、賦活剤である。）で表される基本構成元素を少なくとも含有しており、かつ、Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Mn、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する窒化物蛍光体の製造方法であって、前記窒化物蛍光体の原料を、アンモニア雰囲気中で焼成が行われる工程を有することと特徴とする窒化物蛍光体の製造方法に関する。焼成工程において、還元ガスとして通常水素を数%含む窒素が使用されるが、水素が燃えつぽ、炉等を浸食するため、浸食されたるつぽ材質が蛍光体組成中に含まれるようになる。このようなつぽ材質は、不純物となり、発光輝度、量子効率、エネルギー効率などの発光効率の低下を引き起こす原因となる。このため、アンモニア雰囲気中で焼成を行うことにより、つぽを浸食せず、不純物を含まない発光効率の高い蛍光体を製造することができる。また、反応性が向上し歩留りが極めて高い蛍光体を製造することができる。

【0017】前記焼成は、窒化ホウ素材質のつぽを用いて焼成を行うことが好ましい。モリブデンのつぽは、発光を阻害したり、反応系を阻害したりするおそれがある。

る。一方、窒化ホウ素材質のるつぽを使用する場合は、発光を阻害したり反応系を阻害したりすることがないため、極めて高純度の窒化物蛍光体を製造することができるからである。また、窒化ホウ素材質のるつぽは、水素窒素中で分解するため、水素窒素雰囲気中での焼成に使用することができない。

【0018】本発明は、第1の発光スペクトルを有する半導体発光素子と、前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部を変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している蛍光体と、を少なくとも有する発光装置であって、前記蛍光体には、請求項1乃至11の少なくともいずれか1項に記載の窒化物蛍光体が含有されていることを特徴とする発光装置に関する。これにより暖色系の白色に発光する発光装置を提供することができる。

【0019】前記蛍光体には、セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質が含有されていることが好ましい。YAG系蛍光物質を含有することにより、所望の発光色に調節することができる。青色LEDとYAG系蛍光体とを用いた発光装置では、色度座標 $X=0.348$ 、 $Y=0.367$ 、色温度4939K、肉眼観察で青白い白色の発光が見られる。これに対して、青色LEDと請求項1乃至11の窒化物蛍光体及びYAG系蛍光体とを混合した蛍光体とを用いた発光装置では、色度座標 $X=0.454$ 、 $Y=0.416$ 、色温度2828K、肉眼観察で暖色系の白色の発光が見られる。このように青色LEDと請求項1乃至11の窒化物蛍光体及びYAG系蛍光体とを混合した蛍光体とを用いた発光装置を用いることにより、目に優しい暖色系の白色の発光装置を提供することができる。特に、電球色の発光装置を提供することができる。また、YAG系蛍光体に限られず、半導体発光素子と、発光特性の極めて優れた蛍光体とを組み合わせることにより、青、緑、赤の他、種々の色を発光することができる発光装置を提供することができる。

【0020】前記蛍光体に含有されている、前記セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質と前記請求項1乃至11の少なくともいずれか1項に記載の窒化物蛍光体との重量比率は、1~15対1で混合されていることが好ましい。YAG系蛍光体と請求項1乃至11に記載の窒化物蛍光体との配合量を変えることにより、色温度の微調節が可能となる。特に、上記配合比率にすることにより、発光効率が良好な暖色系の白色の発光を行う発光装置を提供することができる。

【0021】前記第1の発光スペクトルは、360~550nmに発光波長を有しており、前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部が変換された光と、前記第1の発光スペクトルの他の一部と、が混合されて放出されることにより白色系の発光が行われることが好ましい。第1の発光スペクトルに $EX=460$ nmの発光波長を有

する青色LEDを使用することができる他、 $EX=400$ nmの発光波長を有する紫外LEDも使用することができる。紫外LEDは、可視光線でないため、電流変化に伴う発光の微小変化を人間(目)が感じることがないため、色変化がない。本発明に係る窒化物蛍光体は、360~480nm辺りの発光波長を吸収するため、 $EX=400$ nmの紫外LEDを使用することができる。従って、360~550nm付近の発光波長を有する第1の発光スペクトルを有する白色の発光装置を提供することができる。

【0022】前記蛍光体は、粉体又は粒体であって、光透光性材料に含有されていることが好ましい。これにより、発光色の微調整を容易にでき、発光効率を高めることができる。

【0023】前記半導体発光素子は、III族窒化物系化合物半導体発光素子であることが好ましい。これにより、発光輝度を高め、信頼性の高い発光装置を提供することができる。本発明に係る窒化物蛍光体で半導体発光素子の全部又は一部を覆う場合、窒化物蛍光体と半導体発光素子との境界面に生じる劣化、反発、剥離などの諸問題を、同一系の材質を用いることで抑えられるからである。前記発光装置は、平均演色評価数 R_a が75乃至95であり、色温度が2000Kから8000Kであることが好ましい。これにより暖色系の白色の発光装置を提供することができる。特に、好ましくは色温度が3000Kから5000Kであり、電球色の発光装置を提供することができる。また、特殊演色性 R_9 の値を高くすることにより赤み帯びた白色の発光装置を提供することができる。以上のことから、本発明は、やや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供すること、青色LED等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する窒化物蛍光体を提供することが可能であるという技術的意義を有する。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る窒化物蛍光体及びその製造方法、並びに発光装置を、発明の実施の形態及び実施例を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

【0025】本発明に係る発光装置は、第1の発光スペクトルを有する半導体発光素子と、前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部を変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している蛍光体と、を少なくとも有する発光装置である。具体的な発光装置の一例として、図1を用いて説明する。図1は、本発明に係る発光装置を示す図である。

【0026】発光装置は、サファイア基板1の上部に積層された半導体層2と、該半導体層2に形成された正負の電極3から延びる導電性ワイヤ14で導電接続されたリードフレーム13と、該サファイア基板1と該半導体

層2とから構成される半導体発光素子10の外周を覆うようにリードフレーム13aのカップ内に設けられた蛍光体11とコーティング部材12と、該蛍光体11及び該リードフレーム13の外周面を覆うモールド部材15と、から構成されている。

【0027】サファイア基板1上に半導体層2が形成され、該半導体層2の同一平面側に正負の電極3が形成されている。前記半導体層2には、発光層（図示しない）が設けられており、この発光層から出力される発光ピークは、青色領域にある460nm近傍の発光スペクトルを有する。この半導体発光素子10をダイボンダーにセットし、カップが設けられたリードフレーム13aにフェイスアップしてダイボンド（接着）する。ダイボンド後、リードフレーム13をワイヤーボンダーに移送し、半導体発光素子の負電極3をカップの設けられたリードフレーム13aに金線でワイヤーボンドし、正電極3をもう一方のリードフレーム13bにワイヤーボンドする。次に、モールド装置に移送し、モールド装置のディスペンサーでリードフレーム13のカップ内に蛍光体11及びコーティング部材12を注入する。蛍光体11とコーティング部材12とは、予め所望の割合に均一に混合しておく。蛍光体11注入後、予めモールド部材15が注入されたモールド型枠の中にリードフレーム13を浸漬した後、型枠をはずして樹脂を硬化させ、図1に示すような砲弾型の発光装置とする。

【0028】以下、本発明に係る発光装置の構成部材について詳述する。

【0029】（蛍光体）本発明に係る窒化物蛍光体は、 $L_x M_y N_{(2/3x+4/3y)}$ ：Zで表される基本構成元素を少なくとも含有しており、かつ、Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O及びFe等からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する窒化物蛍光体である。

【0030】Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、HgのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するものである。特に、分解し難い信頼性の高い窒化物蛍光体を提供することができることから、Mg、Ca、Sr、Baを用いることが好ましい。これらの構成元素を、1種類のみ用いたものも使用できるほか、該1種類の一部を他の構成元素で置換したものでも良い。

【0031】Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、HfのIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有するものである。特に、MをSiにすることにより安価で結晶性の良好な窒化物蛍光体を提供することができる。

【0032】Zは、賦活剤であり、Eu、Cr、Mn、Pb、Sb、Ce、Tb、Pr、Sm、Tm、Ho、Er、Yb、Ndからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。このうち黄色から赤色領域で発光を行

うEu、Mn、Ce等を用いて本発明を説明するが、これに限定されない。ZにEuを用い、希土類元素であるユウロピウムEuを発光中心とする。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の窒化物蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、 Eu^{2+} を賦活剤として用いる。 Eu^{2+} は、酸化されやすく、3価の Eu_2O_3 の組成で市販されている。しかし、市販の Eu_2O_3 では、Oの関与が大きく、良好な蛍光体を得られにくい。そのため、 Eu_2O_3 からOを、系外へ除去したものを使用することが好ましい。たとえば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。

【0033】窒化物蛍光体には、基本構成元素の他に、Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Mn、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。これらの元素は、粒径を大きくしたり、発光輝度を高めたりする等の作用を有している。また、B、Mg、Cr、Ni、Alは、残光を抑えることができるという作用を有している。通常、B、Mg、Cr等の添加物が添加されていない蛍光体の方が、添加物が添加されている蛍光体よりも残光を1/10に要する時間を1/2から1/4程度まで短縮することができる。一方、Fe、Moは、発光効率を低下させるおそれがあるため、系外に除去しておくことが好ましい。

【0034】窒化物蛍光体11は、半導体発光素子10によって発光された青色光の一部を吸収して黄から赤色領域の光を発光する。この窒化物蛍光体11を上記の構成を有する発光装置に使用して、半導体発光素子10により発光された青色光と、窒化物蛍光体の赤色光とが混色により暖色系の白色に発光する発光装置を提供する。

【0035】特に蛍光体11には、本発明に係る窒化物蛍光体の他に、セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質が含有されていることが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質を含有することにより、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質は、半導体発光素子10により発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光する。ここで、半導体発光素子10により発光された青色光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の黄色光とが混色により青白い白色に発光する。従って、このイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質と前記窒化物蛍光体とを透光性を有するコーティング部材と一緒に混合した蛍光体11と、半導体発光素子10により発光された青色光とを組み合わせることにより暖色系の白色の発光装置を提供することができる。この暖色系の白色の発光装置は、平均演色評価数Raが75乃至95であり色温度が2000乃至8000Kである。特に好ましいのは、平均演色評価数Ra及び色温度が色度

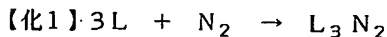
図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。但し、所望の色温度及び平均演色評価数の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質及び窒化物蛍光体の配合量を、適宜変更することもできる。

【0036】(窒化物蛍光体の製造方法)次に、図2を用いて、本発明に係る窒化物蛍光体の製造方法を説明する。

【0037】原料のL及びMg等を粉砕する(P1)。原料のLは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、HgのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。特に、原料のLは、Be、Mg、Ca、Sr、Baのグループからなるアルカリ土類金属が好ましく、さらにアルカリ土類金属単体が好ましいが、2以上含有するものでもよい。原料のLは、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。また原料Lには、B、Al、Cu、Mg、Mn、 Al_2O_3 などを含有するものでもよい。原料のLは、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。粉砕により得られたアルカリ土類金属は、平均粒径が約0.1 μm から15 μm であることが好ましいが、この範囲に限定されない。Lの純度は、2N以上であることが好ましいが、これに限定されない。より混合状態を良くするため、金属のL、金属のM、金属の賦活剤のうち少なくとも1以上を合金状態としたのち、窒化し、粉砕後、原料として用いることもできる。

【0038】原料のSi及びAl等を粉砕する(P2)。基本構成元素 $L_x M_y N_z$ ($2/3x + 4/3y$) : ZのMは、C、Si、Ge、SnのIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。原料のMは、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。Mのうち安価で扱いやすいため、Siを用いて製造方法を説明するが、これに限定されない。Si、 Si_3N_4 、 $Si(NH_2)_2$ 、 Mg_2Si なども使用することができる。 Al_2O_3 の他、Mg、金属ホウ化物(Co_3B 、 Ni_3B 、 Mo_2B)、酸化マンガ、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 Cu_2O 、 CuO などの化合物も含有されていてもよい。Siも、原料のLと同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。Si化合物の平均粒径は、約0.1 μm から15 μm であることが好ましい。Siの純度は、3N以上であることが好ましい。次に、原料のL及びMg等を、窒素雰囲気中で窒化する(P3)。この反応式を、化1に示す。Mgは、数10~1000ppmオーダーであるため、反応式に含めない。

【0039】

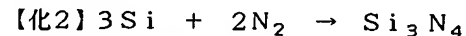


II価のLを、窒素雰囲気中、600~900℃、約5時間、窒化する。これにより、Lの窒化物を得ることが

できる。Lの窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0040】原料のSi及びAl等を、窒素雰囲気中で窒化する(P4)。この反応式を、化2に示す。また、Alも、数10~1000ppmオーダーであるため、反応式に含めない。

【0041】



ケイ素Siも、窒素雰囲気中、800~1200℃、約5時間、窒化する。これにより、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

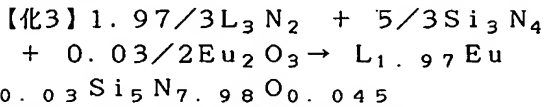
【0042】L及びMg等の窒化物を粉砕する(P5)。L及びMg等の窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。同様に、Si及びAl等の窒化物を粉砕する(P6)。また、同様に、Euの化合物 Eu_2O_3 を粉砕する(P7)。基本構成元素 $L_x M_y N_z$ ($2/3x + 4/3y$) : ZのZは、賦活剤であり、Eu、Cr、Mn、Pb、Sb、Ce、Tb、Pr、Sm、Tm、Ho、Erからなる群より選ばれる少なくとも一種以上を含有する。Zのうち、赤色領域で発光波長を示すEuを用いて本発明に係る製造方法を説明するが、これに限定されない。Euの化合物として、酸化ユウロピウムを使用するが、金属ユウロピウム、窒化ユウロピウムなども使用可能である。このほか、原料のZは、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユウロピウムは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。粉砕後のアルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素及び酸化ユウロピウムの平均粒径は、約0.1 μm から15 μm であることが好ましい。

【0043】上記原料中には、Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Mn、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されている。また、B、Al、Mnなどの群より選ばれる化合物を以下の混合工程(P8)において、配合量を調節して混合することもできる。これらの化合物は、単独で原料中に添加することもできるが、通常化合物の形態で添加される。この種の化合物には、 H_3BO_3 、 Cu_2O_3 、 $MgCl_2$ 、 $MgO \cdot CaO$ 、 Al_2O_3 、金属ホウ化物(CrB 、 Mg_3B_2 、 AlB_2 、 MnB)、 B_2O_3 、 Cu_2O 、 CuO などがある。また、Mn、Alなどは、焼成前の原料中に含有されており、原料の一部が置換された化合物もある。

【0044】上記粉砕を行った後、L及びMg等の窒化物、Si及びAl等の窒化物、Euの化合物 Eu_2O_3 等を混合する(P8)。これらの混合物は、酸化されやすいため、Ar雰囲気中、又は、窒素雰囲気中、グロー

ブボックス内で、混合を行う。最後に、L及びMg等の窒化物、Si及びAl等の窒化物、Euの化合物 Eu_2O_3 等の混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する(P9)。焼成により、Mg、Al等を含有する $\text{L}_x\text{Si}_y\text{N}_{(2/3x+4/3y)}$: Euで表される蛍光体を得ることができる(P10)。この焼成による基本構成元素の反応式を、化3に示す。上述と同様に、Mg、Al、 H_3BO_3 等の添加物も、数10~1000ppmオーダーであるため、反応式に含めない。

【0045】



ただし、目的とする蛍光体の組成を変更することにより、各混合物の配合比率は、適宜変更することができる。基本構成元素 $\text{L}_x\text{Si}_y\text{N}_{(2/3x+4/3y)}$: Zは、 $\text{L}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu、 $\text{LSi}_7\text{N}_{10}$: Euが好ましいが、この配合量に限定されない。

【0046】焼成は、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、1200から1700℃の範囲で焼成を行うことができるが、好ましくは、1200から1400℃の焼成温度が好ましい。焼成は、徐々に昇温を行い1200から1500℃で数時間焼成を行う一段階焼成を使用することが好ましいが、800から1000℃で一段階目の焼成を行い、徐々に加熱して1200から1500℃で二段階目の焼成を行う二段階焼成(多段階焼成)を使用することもできる。蛍光体11の原料は、窒化ホウ素(BN)材質のつば、ボートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質のつばの他に、アルミナ(Al_2O_3)材質のつばを使用することもできる。

【0047】以上の製造方法を使用することにより、目的とする蛍光体を得ることが可能である。

【0048】(半導体発光素子)半導体発光素子10は、III族窒化物系化合物半導体発光素子であることが好ましい。半導体発光素子10は、例えばサファイア基板1上にGaNバッファ層を介して、Siがアンドープのn型GaN層、Siがドーパされたn型GaNからなるn型コンタクト層、アンドープGaN層、多重量子井戸構造の発光層(GaN障壁層/InGaN井戸層の量子井戸構造)、Mgがドーパされたp型GaNからなるpクラッド層、Mgがドーパされたp型GaNからなるp型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のように電極が形成されている。但し、この構成と異なる半導体発光素子10も使用できる。

【0049】pオーミック電極は、p型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、そのpオーミック電極上の一部にpパッド電極3が形成される。

【0050】また、n電極は、エッチングによりp型コンタクト層からアンドープGaN層を除去してn型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

【0051】なお、本実施の形態では、多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明は、これに限定されるものではなく、例えば、InGaNを利用した単一量子井戸構造としても良いし、Si、ZnがドーパされたGaNを利用しても良い。

【0052】また、半導体発光素子10の発光層は、Inの含有量を変化させることにより、420nmから490nmの範囲において主発光ピークを変更することができる。また、発光波長は、上記範囲に限定されるものではなく、360~550nmに発光波長を有しているものを使用することができる。

【0053】(コーティング部材)コーティング部材12(光透光性材料)は、リードフレーム13のカップ内に設けられるものであり半導体発光素子10の発光を変換する蛍光体11と混合して用いられる。コーティング部材12の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゾル、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。また、蛍光体11と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。

【0054】(リードフレーム)リードフレーム13は、マウントリード13aとインナーリード13bとから構成される。マウントリード13aは、半導体発光素子10を配置させるものである。マウントリード13aの上部は、カップ形状になっており、カップ内に半導体発光素子10をダイボンドし、該半導体発光素子10の外周面を、カップ内を前記蛍光体11と前記コーティング部材12とで覆っている。カップ内に半導体発光素子10を複数配置しマウントリード13aを半導体発光素子10の共通電極として利用することもできる。この場合、十分な電気伝導性と導電性ワイヤ14との接続性が求められる。半導体発光素子10とマウントリード13aのカップとのダイボンド(接着)は、熱硬化性樹脂などによって行うことができる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、イミド樹脂などが挙げられる。また、フェースダウン半導体発光素子10などによりマウントリード13aとダイボンドすると共に電気的接続を行うには、Ag-エースと、カーボンペースト、金属バンプなどを用いることができる。また、無機バインダーを用いることもできる。インナーリード13bは、マウントリード13a上に配置された半導体発光素子10の電極3から延びる導電性ワイヤ14との電気的接続を図るものである。インナーリード13bは、マウントリード13aとの電気的接触によるショートを防ぐ。

けるため、マウントリード13aから離れた位置に配置することが好ましい。マウントリード13a上に複数の半導体発光素子10を設けた場合は、各導電性ワイヤ同士が接触しないように配置できる構成にする必要がある。インナーリード13bは、マウントリード13aと同様の材質を用いることが好ましく、鉄、銅、鉄入り銅、金、白金、銀などを用いることができる。

【0055】(導電性ワイヤ) 導電性ワイヤ14は、半導体発光素子10の電極3とリードフレーム13とを電気的に接続するものである。導電性ワイヤ14は、電極3とオーミック性、機械的接続性、電気導電性及び熱伝導性が良いものが好ましい。導電性ワイヤ14の具体的な材料としては、金、銅、白金、アルミニウムなどの金属及びそれらの合金などが好ましい。

【0056】(モールド部材) モールド部材15は、半導体発光素子10、蛍光体11、コーティング部材12、リードフレーム13及び導電性ワイヤ14などを外部から保護するために設けられている。モールド部材15は、外部からの保護目的の他に、視野角を広げたり、半導体発光素子10からの指向性を緩和したり、発光を収束、拡散させたりする目的も併せ持っている。これらの目的を達成するためモールド部材は、所望の形状にすることができる。また、モールド部材15は、凸レンズ形状、凹レンズ形状の他、複数積層する構造であっても良い。モールド部材15の具体的な材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂、シリカゾル、ガラスなどの透光性、耐候性、温度特性に優れた材料を使

用することができる。モールド部材15には、拡散剤、着色剤、紫外線吸収剤や蛍光物質を含有させることもできる。拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等が好ましい。コーティング部材12との材質の反発性を少なくするため、屈折率を考慮するため、同材質を用いることが好ましい。

【0057】以下、本発明に係る窒化物蛍光体、発光装置について実施例を挙げて説明するが、この実施例に限定されるものではない。

【0058】なお、発光特性は、比較例1の輝度を100%とする相対輝度で示す。残光は、励起時の発光強度を基準に、励起停止後、輝度が1/10まで低下するのに要した時間で示す。温度特性は、25℃の発光輝度を100%とする相対輝度で示す。

【0059】

【実施例】<実施例1～6、比較例1～2>表1は、本発明に係る窒化物蛍光体の実施例1～6及び比較例1～2を示す。また、図3乃至5は、実施例2及び3の窒化物蛍光体の発光特性を示したものである。図3は、実施例2及び3の窒化物蛍光体を $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図4は、実施例2及び3の窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図5は、実施例2及び3の窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。図6は、実施例3の窒化物蛍光体の粒径を撮影した写真である。

【0060】

【表1】

	基本構成元素	原料					結果	
		原料混合比 (Ca/Si/Eu)	その他 元素	焼成/パターン	るつぼ 材質	雰囲気	中心粒径 (nm/ σ /log)	中心粒径(USあり) (nm/ σ /log)
実施例1	$\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_3\text{N}_8\text{Eu}_{0.03}$	1.97/5/0.03	—	1段階 1350℃×5h	BN	NH_3	5.33/0.410	4.69/0.378
実施例2	$\text{Ca}_{1.99}\text{Si}_3\text{N}_8\text{Eu}_{0.01}$	1.99/5/0.01	—	1段階 1350℃×5h	BN	NH_3	5.61/0.412	4.31/0.415
実施例3	$\text{Ca}_{1.98}\text{Si}_3\text{N}_8\text{Eu}_{0.02}$	1.94/5/0.06	—	1段階 1350℃×5h	BN	NH_3	5.13/0.366	4.67/0.419
実施例4	$\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_3\text{N}_8\text{Eu}_{0.03}$	1.97/5/0.03	—	2段階 800℃×3h、 1350℃×5h	BN	NH_3	—	—
実施例5	$\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_3\text{N}_8\text{Eu}_{0.03}$	1.97/5/0.03	B	1段階 1350℃×5h	BN	NH_3	—	—
実施例6	$\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_3\text{N}_8\text{Eu}_{0.03}$	1.97/5/0.03	Al	1段階 1350℃×5h	Al_2O_3	NH_3	—	—
比較例1	$\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_3\text{N}_8\text{Eu}_{0.03}$	1.97/5/0.03	—	1段階 1350℃×5h	Mo	NH_3	—	—
比較例2	$\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_3\text{N}_8\text{Eu}_{0.03}$	1.97/5/0.03	Fe	1段階 1350℃×5h	BN	NH_3	—	—

【0061】

	発光特性 (460nm)					温度特性 (%)		
	色調 x	色調 y	輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	100℃	200℃	300℃
実施例1	0.583	0.406	135.5	139.0	612	93.7	67.1	23.5
実施例2	0.583	0.410	97.6	96.5	610	99.8	81.1	37.1
実施例3	0.590	0.401	139.4	148.0	614	92.9	56.1	12.5
実施例4	0.584	0.400	128.7	136.8	612	97.7	70.6	22.6
実施例5	0.587	0.405	137.6	141.1	612	95.8	65.8	21.6
実施例6	0.586	0.406	116.1	119.1	611	95.7	68.1	22.6
比較例1	0.581	0.410	100.0	100.0	610	97.9	72.7	25.7
比較例2	0.58	0.411	65.1	65.4	611	99.6	79.6	29.6

【0062】

化学分析															
	Ca(%)	Eu(%)	N(%)	O(%)	Fe (ppm)	Mg (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)	Zn (ppm)	B (ppm)	Al (ppm)	Mo (ppm)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Si
実施例1	23.1	1.22	29.4	0.87	7	7	180	1	9	<1	110	<1	<1	<1	全量を100% とした残量
実施例2	23.7	0.48	31.3	1.35	8	13	70	6	360	<1	30	<1	1	<1	全量を100% とした残量
実施例3	22.4	2.40	31.5	0.97	8	15	50	6	5	<1	30	<1	1	1	全量を100% とした残量
実施例4	23.2	1.20	29.3	0.80	7	8	150	6	5	<1	90	<1	1	<1	全量を100% とした残量
実施例5	23.1	1.21	29.3	0.90	9	7	110	6	7	510	100	<1	<1	<1	全量を100% とした残量
実施例6	23.0	1.21	29.3	0.95	9	10	120	6	4	<1	90	<1	1	<1	全量を100% とした残量
比較例1	23.1	1.22	29.4	0.85	9	8	120	5	4	<1	30	490	1	1	全量を100% とした残量
比較例2	23.1	1.22	29.3	0.98	480	8	140	6	5	<1	90	<1	1	1	全量を100% とした残量

【0063】実施例1～6は、本発明に係る $L_x M_y N$ ($2/3x + 4/3y$) : ZにB、Al、Cu、Mn、Co、Ni、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する窒化物蛍光体の化学的特性や物理的特性を調べた結果である。窒化物蛍光体 $L_x M_y N$ ($2/3x + 4/3y$) : Zの基本構成元素のLにはCaを、MにはSiを、ZにはEuを用いて、 $Ca_{2-t}Eu_tSi_5N_8$ で表す。実施例1～6の窒化物蛍光体に用いられるCaの一部をEuで置換しており、Euの配合割合をt、Caの配合割合を2-tに表したものである。Siの5に対して、実施例1は、0.03、実施例2は、0.01、実施例3は、0.06で表される配合割合のEuを含有している。Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn及びFeのうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有された窒化カルシウム、窒化ケイ素、酸化ユウロピウムを、窒素雰囲気中、グローブボックス内で混合する。実施例1において、原料の混合比率（モル比）は、窒化カルシウム Ca_3N_2 ：窒化ケイ素 Si_3N_4 ：酸化ユウロピウムE

$u_2O_3 = 1.97 : 5 : 0.03$ である。

窒化カルシウム Ca_3N_2 14.47g

窒化ケイ素 Si_3N_4 34.75g

酸化ユウロピウム Eu_2O_3 0.79g

上記化合物を混合し、焼成を行う。焼成条件は、アンモニア雰囲気中、窒化ホウ素のつぼに投入し、室温から約5時間かけて徐々に昇温して、約1350℃で5時間、焼成を行い、ゆっくりと5時間かけて室温まで冷却した。

【0064】表1より、実施例1の窒化物蛍光体には、基本構成元素の他に、Oが0.87重量%、そして、Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn及びFeが数ppm濃度含有されている。Siは、100から上記構成元素を差し引いた重量%が含有されている。この焼成条件及びMg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu及びMnにより高い発光輝度を有する。一般に使用されている半導体発光素子は100～150℃まで温度上昇するため、発光素子の表面に窒化物蛍光体を形成しようとする場合、該温度で安定であることが好ましく、本実

施例1乃至6の窒化物蛍光体の温度特性は極めて良好である。この観点から実施例2は、極めて温度特性が良好であるため、優れた技術的意義を有する。

【0065】実施例3は、実施例2と比較すると発光輝度が高く、量子効率も高い。従って、実施例3は、極めて良好な発光特性を示す。

【0066】実施例1の粒径は1～3 μ mと粒径が大きく発光輝度も高い。また、分散性も良く扱いやすい。

【0067】実施例4は、焼成条件を変えて原料の焼成を行った。2段階焼成であっても、実施例4は、実施例1及び3と同様、高輝度、高量子効率、良好な温度特性を示す。実施例に係る蛍光体は、窒化ホウ素材質のつぼを用い、アンモニア雰囲気中で焼成を行っている。この焼成条件下では、炉及びるつぼが浸食されることはないため、焼成品に不純物が混入することはない。実施例5は、原料にBを含有させ焼成した場合の発光効率を示している。実施例5の結果から、Bが多く含まれていた場合であっても、発光効率は極めて高い状態を維持している。このことは、炉及びBNるつぼが浸食され蛍光体中にBNが含有した場合を想定したものであるが、発光効率は低下していないので炉及びるつぼの浸食を問題とすることなく焼成を行うことができる。つまり、仮にこの条件下で焼成を行った結果、蛍光体中に浸食された窒化ホウ素が含有した場合であっても、発光輝度を低下させることはないため、極めて有用である。実施例6は、アルミニウムを多く含有させた蛍光体の発光特性を示す。BNるつぼ以外に、アルミナるつぼを使用した場合

の、アルミナるつぼからの浸食を考慮したものである。実施例6の結果より、アルミニウムが含有された蛍光体であっても高い発光特性を示す。これによりアルミナるつぼを使用する場合であっても、アルミナるつぼからの汚染を問題とすることなく焼成を行うことができる。これに対して比較例1は、モリブデンるつぼを使用する。モリブデンるつぼを使用した場合、るつぼが浸食されモリブデンが蛍光体中に含有してくる。モリブデンを含有する比較例1の蛍光体は、発光特性の低下を生じている。従って、モリブデンるつぼを使用することはあまり好ましいとはいえない。Moは発光特性を低下させるため、系外に除去しておくことが好ましい。比較例2は、蛍光体中にFeを含有したものを製造した。モリブデンるつぼ及び炉からの汚染により、Feが蛍光体中に含まれる場合もあるため、Feを蛍光体中に含有させたときの効果を測定した。その結果、Feも発光特性を低下させるため、系外に除去しておくことが好ましい。

【0068】＜比較試験＞本発明の作用効果を明確にするため、さらに比較試験を行った。比較例3は、基本構成元素のみを含有する窒化物蛍光体であるのに対し、実施例1及び4は、基本構成元素及び成分構成元素を含有する窒化物蛍光体である。その結果を、表2に示す。図7は、実施例1及び比較例3の窒化物蛍光体を、 $\lambda = 460\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【0069】

【表2】

	基本構成元素	原料混合比 (Ca/Si/Eu)	原料						焼成パターン	るつぼ 材質	雰囲気	ガス流量
			Ca_3N_2	Si_3N_4	Eu_2O_3							
比較例3	$\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}_{0.03}$	1.97/5/0.03	2.89	6.95	0.16				2段階 800℃×3h、 1350℃×5h	BN	H_2/N_2	0.1/3
実施例4	$\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}_{0.03}$	1.97/5/0.03	14.47	34.75	0.79				2段階 800℃×3h、 1350℃×5h	BN	NH_3	1
実施例1	$\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8\text{Eu}_{0.03}$	1.97/5/0.03	14.47	34.75	0.79				1段階 1350℃×5h	BN	NH_3	1

【0070】

	発光特性 (460nm)					温度特性 (%)		
	色調 x	色調 y	輝度 (%)	量子効率 (%)	エネルギー効率 (%)	100℃	200℃	300℃
比較例3	0.585	0.407	99.1	100.5	99.1	93.3	62.8	18.2
実施例4	0.584	0.406	128.7	136.8	131.1	97.7	70.6	22.6
実施例1	0.585	0.406	135.5	138.6	138.0	93.7	67.1	23.5

【0071】比較例3の原料の配合比率は、窒化カルシウム Ca_3N_2 ：窒化ケイ素 Si_3N_4 ：酸化ユウロピウム $\text{Eu}_2\text{O}_3 = 1.97 : 5 : 0.03$ であり、十分に精製を行ったものを使用した。一方、実施例4の原料の配合比率は、比較例3と同条件のものをを用い、該原料に実施例1と同濃度のMg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn及びFeを数ppm濃度含有する。実施

例4は、Mn等を含有する3化合物原料を、BNるつぼに入れ、室温から徐々に昇温を行い約800℃で3時間、焼成を行い、さらに徐々に昇温を行い約1350℃で5時間、焼成を行い、焼成後、ゆっくりと5時間をかけて室温まで冷却した。比較例3は、Mn等を含有しない3化合物原料をモリブデンるつぼに入れ、水素／窒素雰囲気中で焼成を行った。実施例4のアンモニアの流量

を1とした場合に、比較例3の水素／窒素の流量は、水素：窒素＝0.1：3の割合である。一方、実施例1は、アンモニア雰囲気中、徐々に昇温を行い約1350℃で5時間焼成を行い、約5時間かけて室温まで徐々に冷却を行った。

【0072】表2及び図7から明らかなように、比較例3の発光輝度は、99.1%であるのに対し、実施例4の発光輝度は、128.7%と、29.6%も発光輝度が向上した。この発光輝度の違いは、発光効率の観点から、極めて重要な意義を持つ。比較例3のエネルギー効率は、99.1%であるのに対し、実施例4のエネルギー効率は、131.1%と、32%も向上した。さらに、比較例3の量子効率は、100.5%であるのに対し、実施例4の量子効率は、136.8%と、36.3%も向上した。このように、雰囲気及びるつぼの材質を変えることにより、極めて顕著な発光特性を得ることができる。また、Mg、Mn等を含むことにより、極めて顕著な発光特性を得ることができる。こうした発光特性の向上は、より鮮やかな白色に発光する発光材料を提供することができる。また、発光特性の向上は、エネルギー効率を高めるため、省電力化も図ることができる。

【0073】さらに実施例1では、実施例4と比較して焼成パターンの違い以外は、同条件で焼成を行った。実施例1の焼成パターンは、室温から徐々に昇温を行い約1350℃で5時間、焼成を行い、ゆっくりと5時間かけて室温まで冷却した。このとき発光輝度は、135.5%と、比較例3と比べて36.4%も向上した。また、エネルギー効率は、138%と、比較例3と比べて38.9%も向上した。さらに、量子効率は、138.6%と、比較例3と比べて38.1%も向上した。さらに、室温を100として被測定ロットの相対輝度変化で

温度特性を見てみると、比較例3では、温度200℃では62.8%であるのに対し、実施例1は、同温度で67.1%と、高い数値を示した。また300℃では、比較例3の18.2%に対し、実施例1の23.5%と、高い数値を示した。この温度特性は、発光素子の表面に該窒化物蛍光体を設けたとき、窒化物蛍光体の組成が変化せずに、高い発光特性を示しているかを表すものであり、温度特性が高いものほど安定であることを示している。表2の結果から本発明に係る窒化物蛍光体の方が、比較例3よりも温度特性が良好であり、信頼性が高いことが明確である。このように、実施例1及び4は、比較例3と比べて極めて顕著な発光特性を示した。これにより従来解決されていなかった発光特性の向上を、極めて容易に図ることができる。

【0074】＜実施例7～9＞実施例7は、蛍光体の基本構成元素が $Sr_{1.97}Eu_{0.03}Si_5N_8$ である。原料の配合比率は、窒化カルシウム Sr_3N_2 ：窒化ケイ素 Si_3N_4 ：酸化ユウロピウム Eu_2O_3 ＝1.97：5：0.03である。この原料中には、Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Co及びFeが250～400ppm濃度含有されている。この3化合物原料を、BNるつぼに入れ、管状炉で、800～1000℃で3時間焼成し、その後、1250～1350℃で5時間焼成を行い、5時間かけて室温まで、徐々に冷却を行った。アンモニアガスは、1l/minの割合で、終始流し続けた。この結果、実施例7の窒化物蛍光体の200℃における温度特性は、87.7%と極めて高い温度特性を示している。表3は、本発明に係る窒化物蛍光体の実施例7～9を示す。

【0075】

【表3】

	基本構成元素	原料				
		原料混合比	焼成パターン	雰囲気	るつぼ材質	原料(g)
実施例7	$Sr_{1.97}Si_5N_8Eu_{0.03}$	$Sr/Si/Eu = 1.97/5/0.03$	2段階 800～1000℃×3h、 1250～1350℃×5h	NH_3	BN	4.47
実施例8	$Sr_{1.4}Ca_{0.5}Si_5N_8Eu$	$Sr/Ca/Si/Eu = 1.26/0.54/5/0.2$	2段階 800～1000℃×3h、 1250～1350℃×5h	NH_3	BN	8.8
実施例9	$Sr_{1.4}Ca_{0.5}Si_5N_8Eu$	$Sr/Ca/Si/Eu = 1.379/0.591/5/0.03$	2段階 800～1000℃×3h、 1250～1350℃×5h	NH_3	BN	8.8

【0076】

	発光特性 (460nm)					温度特性 (%)
	色調 x	色調 y	輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	200℃
実施例7	0.612	0.379	96.5	110.2	621	87.7
実施例8	0.649	0.341	58.8	151.9	657	92.3
実施例9	0.655	0.366	89.9	119.5	637	97.9

【0077】実施例8は、蛍光体の基本構成元素は $Sr_{1.4}Ca_{0.6}Si_5N_8:Eu$ である。この蛍光体の原料、窒化ストロンチウム、窒化カルシウム、窒化ケイ素、金属ユウロビウムの中には、Mg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Co及びFeが約250～350ppm濃度含有されている。実施例8は、実施例7と同様の焼成条件で焼成を行った。図8は、実施例8を、 $Ex=460nm$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図8から明らかなように、 $Ex=460nm$ の発光スペクトルの光を照射したところ、II値のSrを単独で用いたときよりも、SrとCaを組み合わせたときの方が、長波長側にシフトした。発光スペクトルのピークは、657nmである。これにより、青色発光素子と実施例8の蛍光体とを組み合わせると赤みを帯びた白色に発光する蛍光体を得ることができる。ま

た、実施例8の蛍光体 $Sr_{1.4}Ca_{0.6}Si_5N_8:Eu$ の量子効率、151.9%と、極めて良好である。

【0078】実施例9は、Euの配合割合を変えたものである。実施例9も他の実施例と同様、良好な発光特性を示す。またEu濃度を変えることにより発光波長は637nmとなる。温度特性は、200℃で97.9%と高い数値を示していることから、高安定性を示す。

【0079】＜実施例10乃至20＞実施例10乃至20は、残光性の測定を行った。表4は、実施例10乃至20の残光性を測定した結果を示す。図9は、実施例10の残光性を測定した測定結果を示す。

【0080】

【表4】

	基本構成元素	化合物	添加量 (wt%)	1/10残光 (msec)
添加物なし	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	—	—	20.5
実施例10	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	BN	0.25	6.5
実施例11	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	BN	0.75	14.5
実施例12	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	BN	1.50	16.5
実施例13	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	BN	3.00	18.0
実施例14	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	H_3BO_3	0.25	10.5
実施例15	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	H_3BO_3	0.75	9.5
実施例16	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	H_3BO_3	1.50	13.0
実施例17	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	H_3BO_3	3.00	16.5
実施例18	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	Mg_3N_2	0.05	7.0
実施例19	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	Mg_3N_2	0.10	11.0
実施例20	$Ca_{1.94}Si_5N_8:Eu_{0.06}$	Mg_3N_2	0.20	14.5

【0081】実施例10乃至20の測定は、254nmの紫外線を照射し、照射を停止した直後の発光強度を1とする。照射を停止した直後から発光強度が1/10になるまでの時間を測定する。表4は、発光強度が1/10になるまでに要した時間である。実施例10乃至20は、実施例1の蛍光体と添加物を除き同組成である。つまり、蛍光体の基本構成元素が $Ca_{1.97}Eu$

$0.03Si_5N_8$ 、成分構成元素がMg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Co及びFeで、成分構成元素が250～400ppm濃度含有されている。この実施例1の原料中にBN、 H_3BO_3 、 Mg_3N_2 を数重量%濃度含有する。B及びMgを含有した原料を、BNるつばに入れ焼成を行った。実施例10乃至13はBNを、実施例14乃至17は H_3BO_3 を、実

施例18乃至20は Mg_3N_2 を、所定の配合量使用する。比較対照として添加物を含有していない蛍光体を基準値に用いた。その結果、残光は実施例10乃至13のうち実施例10が最も短かった。実施例14乃至17では、実施例14が最も短かく、実施例18乃至20では、実施例18も最も短かった。このように、B、Mgを所定量添加することにより、残光特性を抑えることができる。

【0082】＜他の実施例＞窒化物蛍光体の種々の実施例を示す。本発明に係る窒化物蛍光体は、 $L_xM_yN_{(2/3x+4/3y)}$ ：Zの基本構成元素にMg、Sr、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Co、Ni、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されている窒化物蛍光体である。該窒化物蛍光体の基本構成元素である、Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、HgのII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有し、Mは、C、Si、Ge、SnのIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有し、Zは、賦活剤である。賦活剤Zは、Euが好ましいが、Cr、Mn、Pb、Sb、Ce、Tb、Sm、Pr、Tm、Ho、Erなども使用することができる。

【0083】窒化物蛍光体の基本構成元素は、 $Sr_2Si_5N_8$ ：Eu、 $Ba_2Si_5N_8$ ：Eu、 $Mg_2Si_5N_8$ ：Eu、 $Zn_2Si_5N_8$ ：Eu、 $SrSi_7N_{10}$ ：Eu、 $BaSi_7N_{10}$ ：Eu、 $MgSi_7N_{10}$ ：Eu、 $ZnSi_7N_{10}$ ：Eu、 $Sr_2Ge_5N_8$ ：Eu、 $Ba_2Ge_5N_8$ ：Eu、 $Mg_2Ge_5N_8$ ：Eu、 $Zn_2Ge_5N_8$ ：Eu、 $SrGe_7N_{10}$ ：Eu、 $BaGe_7N_{10}$ ：Eu、 $MgGe_7N_{10}$ ：Eu、 $ZnGe_7N_{10}$ ：Eu、 $Sr_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$ ：Eu、 $Ba_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$ ：Eu、 $Mg_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$ ：Eu、 $Zn_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$ ：Eu、 $Sr_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$ ：Eu、 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$ ：Eu、 $Mg_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$ ：Eu、 $Zn_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$ ：Eu、 $Sr_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$ ：Eu、 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$ ：Eu、 $Mg_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$ ：Eu、 $Zn_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$ ：Eu、 $Sr_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$ ：Eu、 $Ba_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$ ：Eu、 $Mg_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$ ：Eu、 $Zn_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$ ：Eu、 $Sr_2Si_5N_8$ ：Pr、 $Ba_2Si_5N_8$ ：Pr、 $Sr_2Si_5N_8$ ：Tb、 $BaGe_7N_{10}$ ：Ceなどが製造できる。但し、本発明は、この窒化物蛍光体に限定されるものでない。

【0084】＜発光装置1＞図10は、本発明に係る発光装置1を示す図である。

【0085】発光層として発光ピークが青色領域にある460nmのInGa_N系半導体層を有する半導体発光素子101を用いる。該半導体発光素子101には、p型半導体層とn型半導体層とが形成されており（図示しない）、該p型半導体層とn型半導体層には、リード電極102へ連結される導電性ワイヤ104が形成されている。リード電極102の外周を覆うように絶縁封止材103が形成され、短絡を防止している。半導体発光素子101の上方には、パッケージ105の上部にあるリッド106から延びる透光性の窓部107が設けられている。該透光性の窓部107の内面には、本発明に係る窒化物蛍光体108及びコーティング部材109の均一混合物がほぼ全面に塗布されている。発光装置1では、実施例1の窒化物蛍光体を使用する。パッケージ105は、角部がとれた一辺が8mm～12mmの正方形である。

【0086】半導体発光素子101で青色に発光した発光スペクトルは、反射板で反射した間接的な発光スペクトルと、半導体発光素子101から直接射出された発光スペクトルとが、本発明の窒化物蛍光体108に照射され、白色に発光する蛍光体となる。本発明の窒化物蛍光体108に、緑色系発光蛍光体 $SrAl_2O_4$ ：Eu、 Y_2SiO_5 ：Ce、Tb、 $MgAl_{11}O_{19}$ ：Ce、Tb、 $Sr_7Al_{12}O_{25}$ ：Eu、（Mg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1以上） Ga_2S_4 ：Eu、青色系発光蛍光体 $Sr_5(PO_4)_3Cl$ ：Eu、（SrCaBa） $_5(PO_4)_3Cl$ ：Eu、（BaCa） $_5(PO_4)_3Cl$ ：Eu、（Mg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1以上） B_5O_9Cl ：Eu、Mn、（Mg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1以上） $(PO_4)_6Cl_2$ ：Eu、Mn、赤色系発光蛍光体 Y_2O_2S ：Eu、 La_2O_2S ：Eu、 Y_2O_3 ：Eu、 Ga_2O_2S ：Euなどをドーピングすることにより、所望の発光スペクトルを得ることができる。

【0087】以上のようにして形成された発光装置を用いて白色LEDランプを形成すると、歩留まりは99%である。このように、本発明である発光ダイオードを使用することで、量産性良く発光装置を生産でき、信頼性が高く且つ色調ムラの少ない発光装置を提供することができる。

【0088】＜発光装置2＞図11は、本発明に係る発光装置2を示す図である。図11は、本発明に係る発光装置2の発光スペクトルを示す図である。図12は、本発明に係る発光装置2の色度座標を示す図である。

【0089】発光装置2は、サファイア基板1上にn型及びp型のGa_N層の半導体層2が形成され、該n型及びp型の半導体層2に電極3が設けられ、該電極3は、導電性ワイヤ14によりリードフレーム13と導電接続されている。半導体発光素子10の上部は、蛍光体11及びコーティング部材12で覆われ、リードフレーム1

3、蛍光体11及びコーティング部材12等の外周をモールド部材15で覆っている。半導体層2は、サファイア基板1上に n^+ -GaN:Si、 n -AlGaInN:Si、 n -GaInN QWs、 p -GaInN:Mg、 p -AlGaInN:Mg、 p -GaInN:Mgの順に積層されている。該 n^+ -GaN:Si層の一部はエッチングされて n 型電極が形成されている。該 p -GaInN:Mg層上には、 p 型電極が形成されている。リードフレーム13は、鉄入り銅を用いる。マウントリード13aの上部には、半導体発光素子10を積載するためのカップが設けられており、該カップのほぼ中央部の底面に該半導体発光素子10がダイボンドされている。導電性ワイヤ14には、金を用い、電極3と導電性ワイヤ14を導電接続するためのパンプ4には、Niメッキを施す。蛍光体11には、実施例1の窒化物蛍光体とYAG系蛍光体とを混合する。コーティング部材12には、エポキシ樹脂と拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン及び前記蛍光体11を所定の割合で混合したものを用いる。モ-

ールド部材15は、エポキシ樹脂を用いる。この砲弾型の発光装置2は、モールド部材15の半径2~4mm、高さ約7~10mmの上部が半球の円筒型である。発光装置2に電流を流すと、おおよそ460nmで励起する第1の発光スペクトルを有する青色半導体発光素子10が発光し、この第1の発光スペクトルを、半導体層2を覆う窒化物蛍光体11が色調変換を行い、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する。また、蛍光体11中に含有されているYAG系蛍光体は、第1の発光スペクトルにより、第3の発光スペクトルを示す。この第1、第2及び第3の発光スペクトルが互いに混色となり赤みを帯びた白色に発光する発光装置2を提供することができる。表5は、本発明に係る発光装置2の発光特性を示す。図12、表5は、本発明に係る発光装置2の比較対象として、YAGの蛍光体を用いた発光装置の測定結果も併せて示す。

【0090】

【表5】

	電流 IF (mA)	電圧 VF (V)	放射分析 Radiometric (mW)	光度測定 Photometric (lm)	ピーク波長 Peak (nm)	半値幅 FWHM (nm)	視波長 Dominant (nm)
青色LED	20	4.05	14.78	0.955	464.02	19.35	468.05
青色LED+YAG	20	3.75	9.59	3.042	463.47	150.73	568.85
青色LED+窒化物蛍光体8a	20	3.80	5.84	1.890	596.00	196.36	582.75

【0091】

	色調 x	色調 y	色温度 Tcp (K)	平均演色性 Ra	発光効率 (lm/W)
青色LED	0.134	0.057	—	—	11.8
青色LED+YAG	0.348	0.367	4939	78.3	40.6
青色LED+YAG+窒化物蛍光体(実施例1)	0.454	0.416	2928	76.0	24.9

【0092】本発明に係る発光装置2の窒化物蛍光体は、実施例1の窒化物蛍光体と、コーティング部材12と、セリウムで付活されたYAG(イットリウム・アルミニウム・ガーネット)蛍光物質とを混合した蛍光体11を用いる。これら蛍光体11の重量比は、コーティング部材:YAG:実施例1の窒化物蛍光体=25:6:3である。一方、青色半導体発光素子とYAGの蛍光体との組み合わせの発光装置の蛍光体は、コーティング部材:YAG=25:6の重量比で混合している。

【0093】本発明に係る発光装置2と、青色半導体発光素子及びYAGの蛍光体とを用いた発光装置とを比較する。このYAGの蛍光体は、ピーク波長が463.47nmであるのに対し、窒化物蛍光体のピーク波長は、596.00nmと異なる位置に発光スペクトルを有している。色度座標においても、YAGの蛍光体のみを用いた発光装置は、色調 $x=0.348$ 、色調 $y=0.367$ で表され比較的青白く発光する白色である。一方、YAG系蛍光体と窒化物蛍光体とを用いた発光装置2

は、色調 $x=0.454$ 、色調 $y=0.416$ で表される赤みを帯びた白色である。色温度は、2827.96K、演色性Raは、76であり、電球色に近い発光特性を有している。また、本発明に係る発光装置2は、24.87lm/Wという高い発光効率を有している。このことから、電球色に近い発光装置を製造することができるという極めて重要な技術的意義を有する。

【0094】

【発明の効果】従って、本発明は、第1の発光スペクトルの一部を変換し、第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを有する発光輝度の高い蛍光体を提供すること、具体的には、光源に紫外から青色領域の発光スペクトルを有する半導体発光素子を使用し、該半導体発光素子からの発光スペクトルを色調変換し、やや赤みを帯びた暖色系の白色に発光する発光特性の優れた蛍光体を提供することができる。また、残光が短い蛍光体を提供することができる。さらに、青色半導体発光素子と該蛍光体とを組み合わせることで白色に発光する発光装

置を提供することができる。

【0095】本発明は、蛍光表示管、ディスプレイ、PDP、CRT、FL、FED及び投写管等、特に、青色発光ダイオード又は紫外発光ダイオードを光源とする発光装置、店頭のディスプレイ用の照明、医療現場用の照明などの蛍光ランプに使用することができる。その他、携帯電話のバックライト、発光ダイオード(LED)の分野などにも応用することができる。このように、本発明は、従来解決されなかった課題を解決するものであり、極めて優れた技術的意義を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る発光装置2を示す図である。

【図2】 本発明に係る窒化物蛍光体の製造方法を示す図である。

【図3】 実施例2及び3の窒化物蛍光体を $E_x = 460\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図4】 実施例2及び3の窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

【図5】 実施例2及び3の窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【図6】 実施例3の窒化物蛍光体の粒径を撮影した写真である。

【図7】 実施例1及び比較例3の窒化物蛍光体を、 $E_x = 460\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図8】 実施例8の窒化物蛍光体を $E_x = 460\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図9】 実施例10の残光性を測定した測定結果を示す図である。

【図10】 本発明に係る発光装置1の発光スペクトルを示す図である。

【図11】 本発明に係る発光装置2の発光スペクトルを示す図である。

【図12】 本発明に係る発光装置2の色度座標を示す図である。

【符号の説明】

P1 原料のL及びMg等を粉砕する。

P2 原料のSi及びAl等を粉砕する。

P3 原料のL及びMg等を、窒素雰囲気中で窒化する。

P4 原料のSi及びAl等を、窒素雰囲気中で窒化する。

P5 L及びMg等の窒化物を粉砕する。

P6 Si及びAl等の窒化物を粉砕する。

P7 Euの化合物 Eu_2O_3 を粉砕する。

P8 L及びMg等の窒化物、Si及びAl等の窒化物、Euの化合物 Eu_2O_3 等を混合する。

P9 L及びMg等の窒化物、Si及びAl等の窒化物、Euの化合物 Eu_2O_3 等の混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する。

P10 Mg、Al等を含有する $\text{L}_x\text{Si}_y\text{N}$
($2/3x + 4/3y$):Euで表される蛍光体を得ることができる。

1 基板

2 半導体層

3 電極

4 バンプ

10 半導体発光素子

11 蛍光体

12 コーティング部材

13 リードフレーム

13a マウントリード

13b インナーリード

14 導電性ワイヤ

15 モールド部材

101 半導体発光素子

102 リード電極

103 絶縁封止材

104 導電性ワイヤ

105 パッケージ

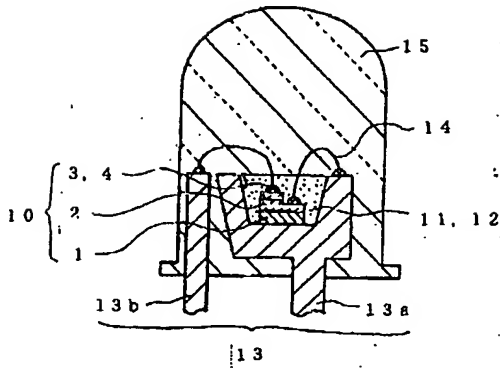
106 リッド

107 窓部

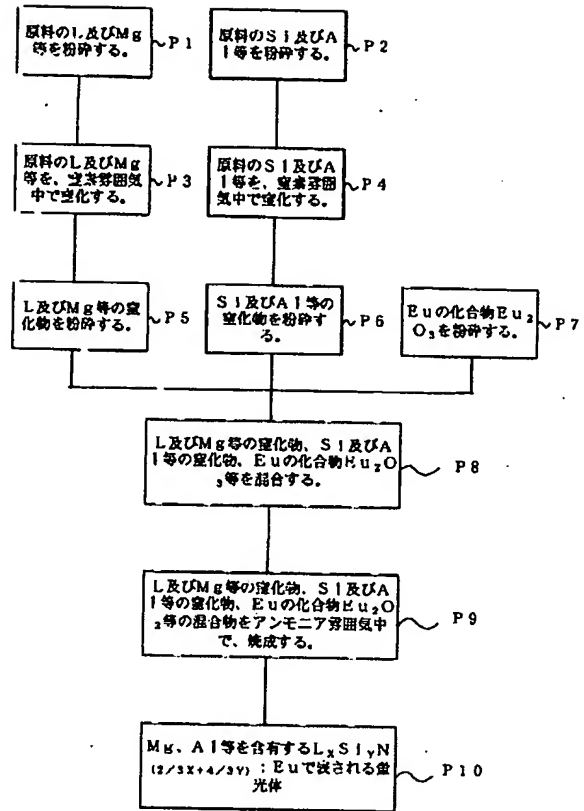
108 蛍光体

109 コーティング部材

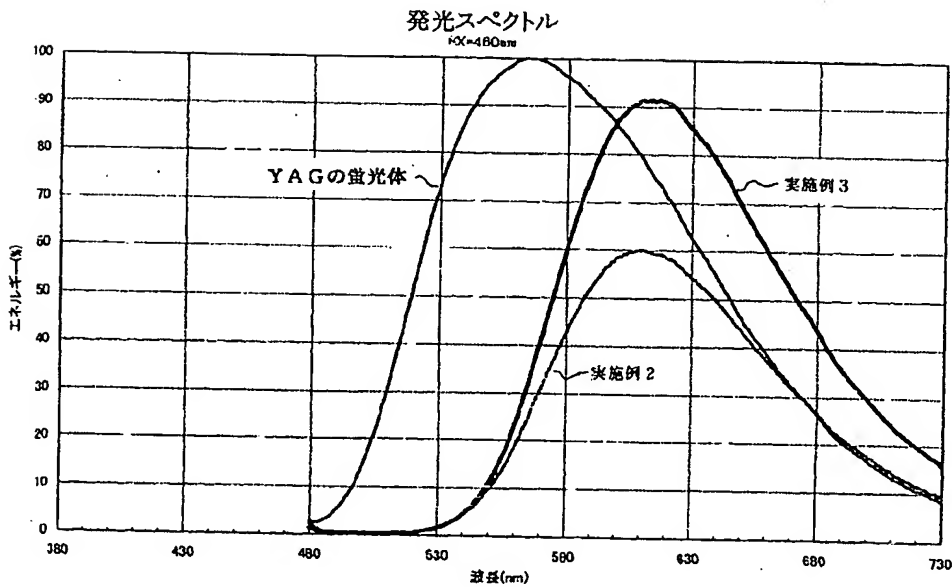
【図1】



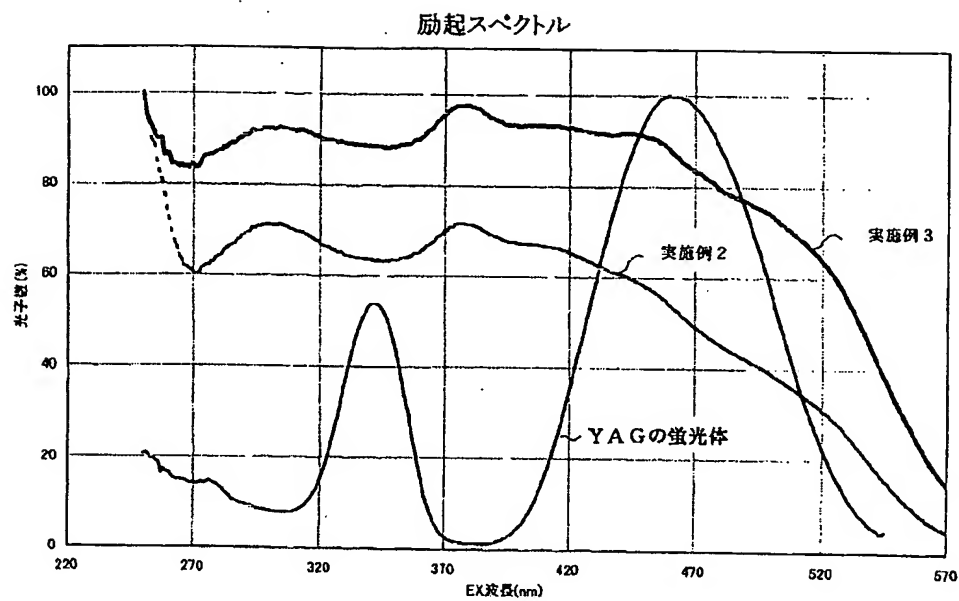
【図2】



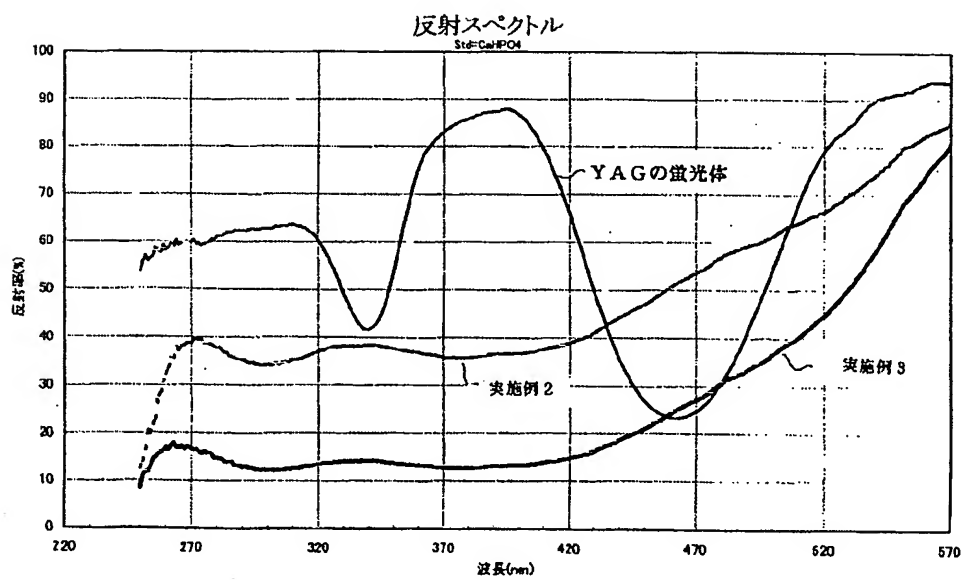
【図3】



【図4】



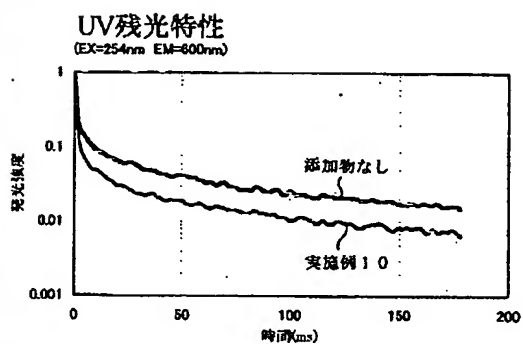
【図5】



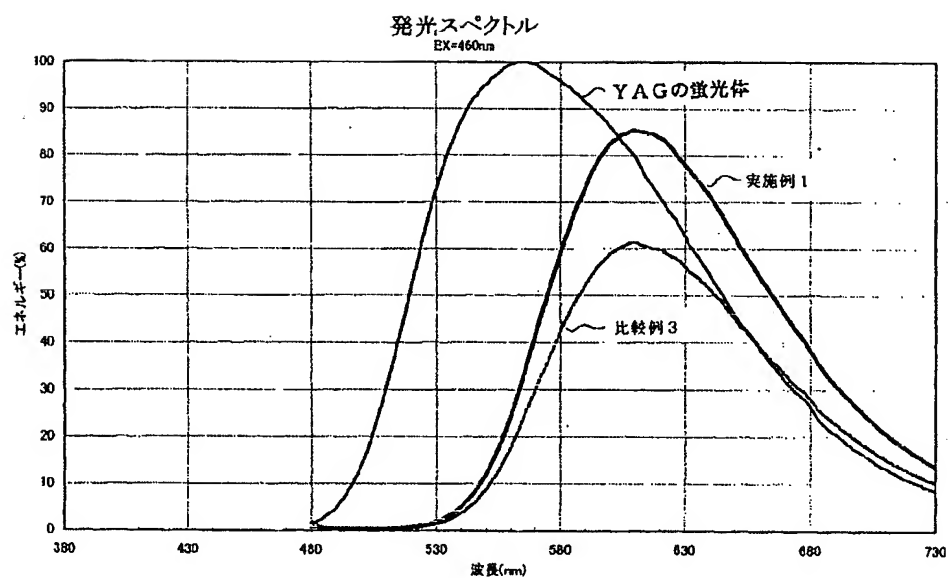
【図6】



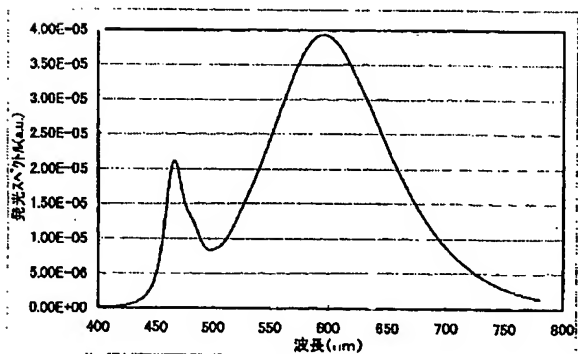
【図9】



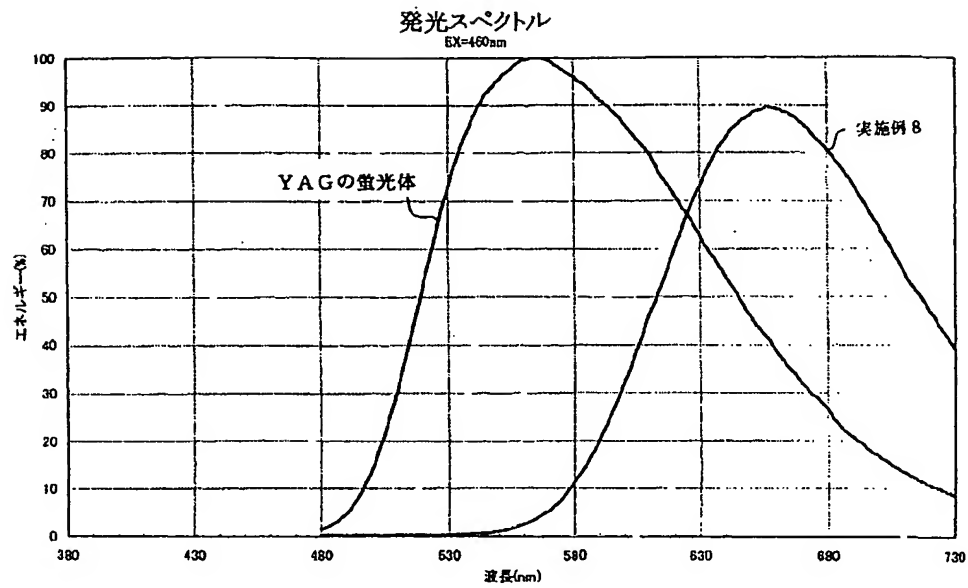
【図7】



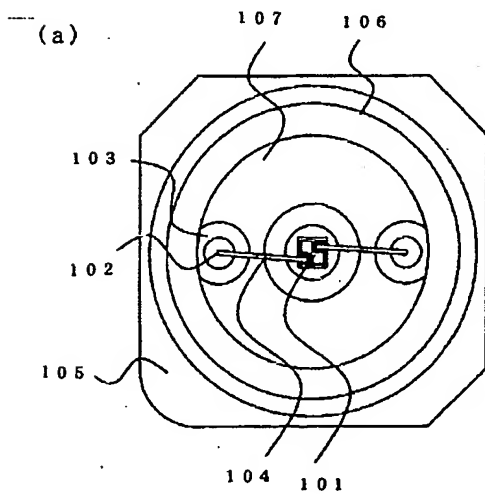
【図11】



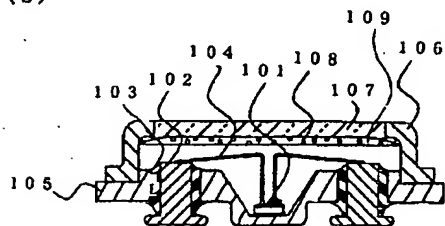
【図8】



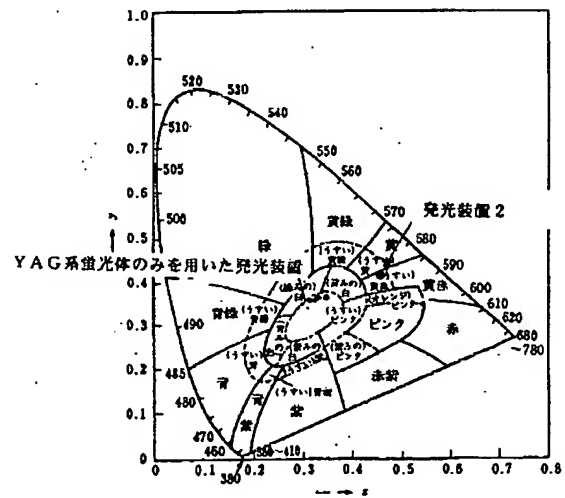
【図10】



(b)



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 9 K 11/66	C Q F	C 0 9 K 11/66	C Q F
11/67	C P M	11/67	C P M
11/80		11/80	
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	N

Fターム(参考) 4H001 CA04 CA05 CA07 CF02 XA03
 XA04 XA05 XA06 XA07 XA08
 XA11 XA12 XA13 XA14 XA19
 XA20 XA22 XA24 XA25 XA26
 XA28 XA29 XA30 XA31 XA32
 XA37 XA38 XA39 XA40 XA42
 XA48 XA49 XA50 XA56 XA72
 XA80 YA00 YA24 YA25 YA51
 YA58 YA63 YA82
 5F041 AA03 AA11 AA43 CA05 CA12
 CA40 CA46 CB36 DA12 DA16
 DA19 DA43 DA55 DA56 DA57
 DA75 DB02 DB04 EE25 FF11
 FF16